

Title	Transmission electron microscopic study on the interface and near-surface structures of chemical-vapor-deposited diamond
Author(s)	江, 南
Citation	大阪大学, 1997, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/40605">https://hdl.handle.net/11094/40605</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

【 4 】

氏 名	江 南
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 1 3 3 3 3 号
学 位 授 与 年 月 日	平 成 9 年 6 月 30 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科 電気工学専攻
学 位 論 文 名	Transmission electron microscopic study on the interface and near-surface structures of chemical-vapor-deposited diamond (透過型電子顕微鏡による気相合成ダイヤモンドの基板界面及び表面近傍の微細構造に関する研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 佐々木孝友 (副査) 教 授 尾浦憲治郎    教 授 辻 毅一郎    教 授 中塚 正大 教 授 山中 龍彦    教 授 松浦 虔士    教 授 熊谷 貞俊

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、透過型電子顕微鏡法 (TEM) により気相合成 (CVD) ダイヤモンドの基板界面及び表面近傍の微細構造について系統的に研究した成果をまとめたもので、以下の 7 章で構成されている。

第 1 章では、ダイヤモンドの構造、性質、合成の歴史について述べ、本研究の意義を示している。

第 2 章では、TEM による評価法と、CVD ダイヤモンドの研究への応用について述べている。

第 3 章では、高分解能電子顕微鏡法 (HREM) によるダイヤモンドと Si 基板の界面の評価について述べている。成長温度の上昇によって基板とダイヤモンドの間に存在する中間層の微細構造が、純粋なアモルファス質からわずかに  $\beta$ -SiC の微結晶を含むアモルファス質へ、さらに微量なアモルファス質を含む  $\beta$ -SiC 微結晶状態へと変化することを明らかにしている。また、ダイヤモンドの核発生においては、中間層が形成される場合と、ダイヤモンドの種結晶が成長する場合、及び基板表面の傷から成長する場合の 3 種類の過程があることを見い出している。さらに、高密度の V 字形の微細な双晶が成長初期過程で形成されることを明らかにし、その形成機構について検討している。

第 4 章では、Cu および Pt 基板と CVD ダイヤモンドの界面を薄く加工することなしに HREM で観察する新しい方法を提案している。これによりダイヤモンドと Cu, Pt の間にグラファイトの中間層が存在し、その中に少量のアモルファス状炭素が埋め込まれていることを明らかにしている。さらに、Cu および Pt 上でのダイヤモンドの (111) 配向粒子がグラファイト中間層に密接に関係していることを示している。

第 5 章では、種々の表面処理を施した CVD ダイヤモンド表面近傍の微細構造について TEM を用いた解析結果を述べている。これらの結果から水素プラズマ照射や酸素中アニールに対するダイヤモンド表面の安定性を評価している。

第 6 章では、CVD ダイヤモンドへのイオン注入による損傷の評価について述べている。透過電子線回折パターンから、 $C^+$  イオン注入による CVD ダイヤモンドのアモルファス化について初めて直接観察を行い、臨界ドーズ量を示している。また、 $N^+$  イオンを注入した CVD ダイヤモンドの水素プラズマアニールの有効性について検討している。

第 7 章では、本研究で得られた知見を総括し、本論文の結論としている。

## 論文審査の結果の要旨

CVD法で合成されたダイヤモンドは、半導体的な性質を示すことから、耐高温、耐放射線に優れた電子デバイスなどへ応用される可能性を持っている。しかし、シリコンなどの完成度の高い半導体材料に少しでも接近するためには、CVDダイヤモンドの作成プロセスの安定性や再現性、核発生メカニズムの解明、n型化などの多くの問題点を克服しなければならぬ。CVDダイヤモンドの基板界面と表面近傍の微細構造の研究は、核発生及びその後の初期成長過程を理解する上で極めて重要な課題の一つである。

本論文は、CVDダイヤモンドについて、透過型電子顕微鏡を主体とする評価手段により基板界面及び表面近傍の微細構造を研究した結果をまとめたもので、得られた新しい知見を要約すると、以下のようになる。

- (1) 成長温度の上昇によって、CVDダイヤモンドとシリコン基板の間の中間層の微細構造が、純粋なアモルファス質から $\beta$ -SiCの微結晶をわずかに含むアモルファス質へ、さらに微量なアモルファス質を含む $\beta$ -SiC微結晶状態へと変化することを明らかにしている。
- (2) ダイヤモンドの核発生においては、中間層が形成される場合と、ダイヤモンドの種結晶が成長する場合、及び基板表面の傷から成長する場合の3種類の過程があることを見い出している。さらに、成長初期過程においては高密度にV字形の微細な双晶が形成されることを明らかにし、その形成機構について検討している。
- (3) CVDダイヤモンドとCu、Pt基板との間に、グラファイトの中間層が存在することを明らかにしている。Cu及びPt基板上での(111)配向性ダイヤモンド薄膜形成とグラファイト中間層の間には密接な因果関係があることを指摘している。
- (4) 成長後のCVDダイヤモンドの表面には厚さ1.5 nmのアモルファス層が存在し、酸素中アニールによって、このアモルファス層が0.4 nm以下まで薄くなることを明らかにしている。さらに、アニールした試料を10分間水素プラズマ処理することによって、厚さ2 nmの表面損傷領域が生じることを明らかにしている。
- (5) イオン注入によるダイヤモンドの構造変化のプロセスは、ダイヤモンドからアモルファスカーボン(sp<sup>3</sup>結合)へ、さらにグラファイト微結晶(sp<sup>2</sup>結合)へという相変化であり、C<sup>+</sup>イオン(100 keV)注入時のアモルファス化の臨界ドーズ量は、 $3 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ であることを明らかにしている。
- (6) N<sup>+</sup>イオンを注入したCVDダイヤモンドの水素プラズマアニールの有効性を明らかにしている。

以上のように、本論文はTEMを用いた評価法をCVDダイヤモンドの評価・解析に適用することにより、基板界面と表面近傍に関して多くの新しい知見を得ている。また、従来常用されていた試料を薄く加工する方法によらずにHREM観察できる新しい方法を提案し、CVDダイヤモンドに用いることの有用性を例証している等、半導体工学、特に表面近傍と界面の微細構造の評価、及び定量解析に関する分野の発展に寄与するところが大きい。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。